03.10.03

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

2002年10月 4日

REC'D 2 1 NOV 2003

Date of Application:

WIPO PCT

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-291906

[ST. 10/C]:

[JP2002-291906]

出 願 人 Applicant(s):

NOK株式会社 鐘淵化学工業株式会社

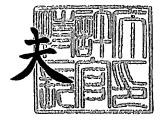
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年11月 6日

今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 18971

【提出日】 平成14年10月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 F16H 25/24

CO8L 83/06

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式

会社内

【氏名】 工藤 正嗣

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社

内

【氏名】 中川 佳樹

【特許出願人】

【識別番号】 000004385

【氏名又は名称】 エヌオーケー株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100066005

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100114351

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 和子

# 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006231

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】 カムカバー用シール材料

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少くとも1個有するアクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物および(C)ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物よりなる自動車エンジンのカムカバー用シール材料。

【請求項2】 数平均分子量Mnが500以上でかつ分子量分布(Mw/Mn)が1.8以下である液状アクリル系重合体が組成物の一成分として用いられた請求項1記載のカムカバー用シール材料。

【請求項3】 組成物から得られた硬化物が45以下のデュロA硬さを示す請求項1または2記載のカムカバー用シール材料。

【請求項4】 樹脂製カムカバーに用いられる請求項1、2または3記載のカムカバー用シール材料。

【請求項5】 請求項1または4記載のカムカバー用シール材料でシールされた自動車エンジンのカムカバー。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

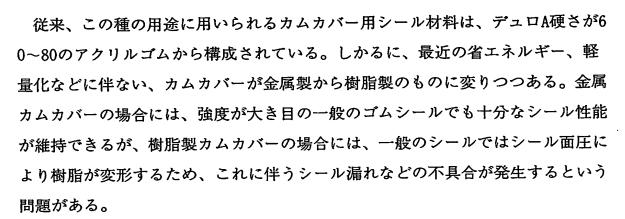
本発明は、カムカバー用シール材料に関する。さらに詳しくは、自動車エンジンのカムカバー用シール材料に関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

自動車エンジンのカムには、外からのダスト等の侵入を防止したり、内部の潤滑剤を飛散させないようにカムを保護するカムカバーが、一般にエンジンブロックの上に蓋をするような状態で取り付けられており、エンジンブロックとカムカバーとの間をシールするためのシール材料がカムカバー用シール材料として用いられている。

[0003]



#### [0004]

また、カムカバー用シールは大型の製品なので、生産効率の面からは射出成形が好ましいが、一般のアクリルゴム組成物では、流動性、加硫速度などに問題があり、射出成形性に劣るといった問題もみられる。

#### [0005]

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、低硬度アクリル系シール材料をカムカバー用シール材料として使用することにより、樹脂製カムカバーに使用された場合においても十分にシール性を保持し、さらに組成物の流動性が良く、射出成形性にすぐれたカムカバー用シール材料を提供することにある。

#### [0006]

#### 【課題を解決するための手段】

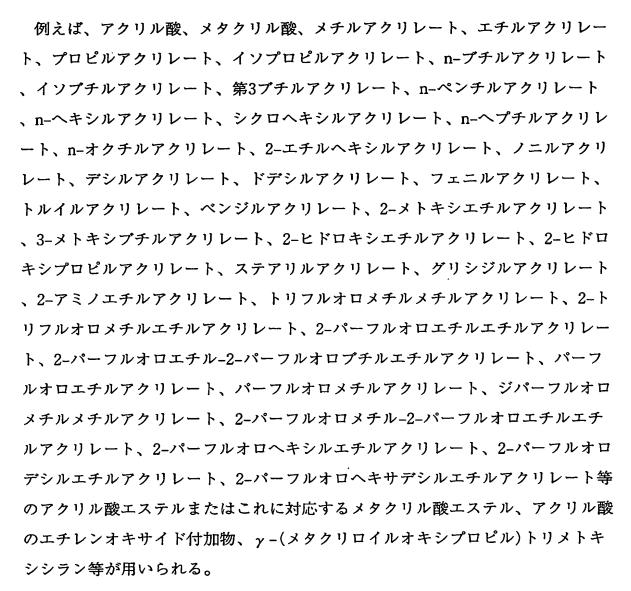
かかる本発明の目的は、(A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少くとも1個有するアクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物および(C)ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物よりなる自動車エンジンのカムカバー用シール材料によって達成される。

#### [0007]

#### 【発明の実施の形態】

(A) 成分のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少くとも1個、好ましくは 末端に少くとも1個有するアクリル系重合体の主鎖を構成するアクリル酸エステ ル系モノマーとしては特に限定されず、各種任意のものを用いることができる。

#### [0008]



#### [0009]

これらの内、生成物の物性などの点からは、好ましくはアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが用いられ、特に好ましくはアクリル酸エステル、例えばブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート等が1種または2種以上組合せて用いられる。

#### [0010]

本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーとランダム共重合したり、さらにブロック共重合させてもよく、この際にはこれらの好ましいモノマーであるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが60重量%以上の割合で共重合されていることが好ましい。

## [0011]

また、これらのアクリル酸系またはメタクリル酸系モノマーと共に、約30重量 %以下の割合で他のモノマーを共重合させることができ、かかるモノマーとして は、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α-メチルスチレン、クロロスチレン、 スチレンスルホン酸またはその塩等のスチレン系モノマー;パーフルオロエチレ ン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー :ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のけい素含有ビニル 系モノマー;無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル またはジアルキルエステル;フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルまたは ジアルキルエステル;マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロ ピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド 、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロへ キシルマレイミド等のマレイミド系モノマー;アクリロニトリル、メタクリロニ トリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー:アクリルアミド、メタクリルアミ ド等のアミド基含有ビニル系モノマー;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピパ リン酸ビニル、安息香酸ビニル、けい皮酸ビニル等のビニルエステル類;エチレ ン、プロピレン等のオレフィン類;ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類;塩 化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。

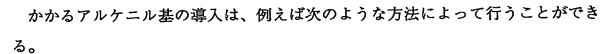
# [0012]

これらのモノマーを共重合させて得られたアクリル系重合体中には、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が少くとも1個、好ましくは末端に少くとも1個導入される。導入されたアルケニル基は、一般式

# $CH_2=C(R)-$

で表わされ、ここでRは水素原子または炭素数1~20の有機基であり、かかる有機基としては炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられ、ヒドロシリル基含有化合物との反応性の点からは、Rが水素原子またはメチル基、好ましくは水素原子であるアルケニル基が導入される。

# [0013]



(a) リビングラジカル重合によりアクリル系重合体を合成する際に、所定のアクリル系モノマーと共に、一般式

CH2=CR1-R2-R3-CR1=CH2

R1:水素原子またはメチル基

R<sup>2</sup>:エステル基またはo-,m-またはp-フェニレン基 エステル基の場合は(メタ)アクリレート系化合物 フェニレン基の場合はスチレン系化合物

 $R^3$ : 直接結合または1個以上のエーテル結合を有していてもよい  $C_1 \sim C_{20}$ の有機基

で表わされる、一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル 基を併せ持つ化合物、例えば

 $CH_2=CHCOO(CH_2)$   $nCH=CH_2$ 

 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)nCH=CH_2$ 

o-, m-またはp-ジビニルベンゼン

#### 等を反応させる方法

(b)リビングラジカル重合によりアクリル系重合体を合成する際に、重合反応 の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性 の低いアルケニル基を少くとも2個有する化合物、すなわち一般式

 $CH_2=CR^1-R^4-CR^1=CH_2$ 

R1:水素原子またはメチル基

 $R^4:1$ 個以上のエーテル結合を含んでいてもよい $C_1\sim C_{20}$ の有機基で表わされる化合物、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等を反応させる方法

この方法は、一分子当りに導入されるアルケニル基の制御がより容易である。

(c)ハロゲンを少くとも1個有するアクリル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させて、重合体中のハロゲンをアルケニル基に置換する方法など、アクリル系重合体中のハロゲンをアルケニル基に置換する方法



これらの方法によってアクリル系重合体中に導入されるアルケニル基は、重合体1分子当り1~10、好ましくは2~8である。

#### [0015]

アルケニル基を有するアクリル系重合体は、常温で液状の数平均分子量Mnが50 0以上、好ましくは1,000~100,000のものが一般に用いられる。この分子量が低 くなりすぎると、アクリル系重合体本来の特性が発現され難くなり、一方高すぎ ると取扱いが困難となる。

#### [0016]

この重合体の分子量分布、すなわちゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)で測定した重量平均分子量と数平均分子量との比(Mw/Mn)は、一般に1.8以下、好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.3以下のものが用いられる。この比が1.8以上のものを用いると、物性低下などを生ずるので好ましくない。なお、GPC 測定による分子量は、クロロホルムを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを用い、ポリスチレン換算で求められた。

#### [0017]

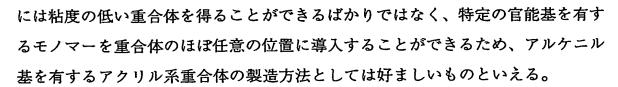
このアルケニル基含有アクリル系重合体は、種々の重合法で得ることができ、 その方法は特に限定されないが、モノマーの汎用性、制御の容易性の点からはラ ジカル重合法が好ましい。ラジカル重合法の中でもリビング重合法がより好まし く、原子移動ラジカル重合法が特に好ましい。

#### [0018]

ラジカル重合反応は重合速度が速く、ラジカル同士のカップリングなどによる 停止反応が起り易いため、一般的には反応の制御が難かしいとされているが、リ ビングラジカル重合法は特殊な重合系を用いることにより、重合体成長末端での 停止反応などの副反応が起り難く、また分子量分布の狭い重合体(Mw/Mn:1.1~1. 5程度)が得られ、さらにモノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコ ントロールすることができるという特徴を有する。

#### [0019]

したがって、リビング重合法は、分子量分布が狭く、生成重合体が液状の場合



#### [0020]

なお、リビング重合法とは、狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が成長していく重合のことを指しているが、一般には末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら成長していく擬リビング重合も含まれ、本発明におけるリビング重合法は後者である。

# [0021]

(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては、(A)成分のアルケニル基を末端 に少くとも1個有するアクリル系重合体との架橋により硬化できる化合物であれ ば特に制限はなく、例えば一般式

 $R^5_3$ Si0[SiR $^5_2$ 0]a[SiHR $^6$ 0]b[SiR $^6$ R $^7$ 0]c SiR $^6_3$ R $^5_2$ HSi0[SiR $^5_2$ 0]a[SiHR $^6$ 0]b[SiR $^6$ R $^7$ 0]c SiHR $^5_2$ 

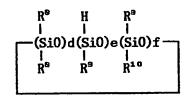
 $R^5$ ,  $R^6$ :  $C_1 \sim C_6$ のアルキル基またはフェニル基

R7:C1~C10のアルキル基またはアラルキル基

0≤a≤100

2≤b≤100

0≤c≤100



 $R^8$ ,  $R^9$ :  $C_1 \sim C_6$ のアルキル基またはフェニル基

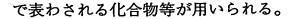
 $R^{10}: C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基またはアラルキル基

0≤d≤8

2≤e≤10

 $0 \le f \le 8$ 

 $3 \leq d + e + f \leq 10$ 



#### [0022]

これらの中でも、平均して1分子中にヒドロシリル基を少くとも1.1個以上有する鎖状ポリシロキサン、環状シロキサン等の化合物が好んで用いられ、アクリル系重合体との相溶性の観点からは、ヒドロシリル基以外にアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基等を有するシロキサン化合物がより好ましい。これらのヒドロシリル基含有化合物は、1種または2種以上を混合して用いることもできる

#### [0023]

アルケニル基含有アクリル系重合体とヒドロシリル基含有化合物とは、任意の割合で混合して用いることができるが、硬化性の点からは、アクリル系重合体中のアルケニル基とヒドロシリル基含有化合物のヒドロシリル基のモル比が5~0.2、好ましくは2.5~0.4の割合で用いられる。このモル比が5以上になると硬化が不十分で、ベトツキのある強度の小さい硬化物しか得られず、一方0.2以下のモル比では、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラックやボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られなくなる。

#### [0024]

また、(C)成分のヒドロシリル化触媒についても特に制御はなく、任意のものが使用できる。具体的には、塩化白金酸、白金の単体やアルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、さらには

白金-ビニルシロキサン錯体 Ptn(CH2=CHMe2SiOSiMe2CH=CH2)n

 $Pt[(MeCH_2=CHSiO)_4]m$ 

白金-ホスフィン錯体

Pt (PPh3)4

Pt (PBu<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

白金-ホスファイト錯体

Pt[P(0Ph)3]4

Pt[P(0Bu)3]4

Me:メチル基

Bu:ブチル基

Ph:フェニル基

Vi:ビニル基(CH=CH<sub>2</sub>)

n、m:正の整数

や白金化合物以外の触媒であるRhCl(PPh3)3、RhCl3、Rh/Al2O3、RuCl3、IrCl3、FeCl3、AlCl3、PdCl2・2H2O、NiCl2、TiCl4等が挙げられ、また白金-炭化水素錯体(米国特許第3,159,601号明細書、同第3,159,662号明細書)や白金-アルコラート錯体(同第3,220,972号明細書)等も用いられ、これらは単独でまたは2種以上が併用される。これらのヒドロシリル化触媒の内、触媒活性の点からは塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好んで用いられる。

#### [0025]

触媒量についても特に制限はないが、(A)成分重合体中のアルケニル基1モルに対して $10^{-1}$ ~ $10^{-8}$ モル、好ましくは $10^{-2}$ ~ $10^{-6}$ モルの範囲内で用いられる。ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性があり、また水素を大量に発生して硬化物を発泡させてしまう場合があるので、 $10^{-1}$ モル以上は用いない方がよい。

#### [0026]

これらの(A)、(B)、(C)3成分は、これら必須成分の内の一つでも欠けると加硫 成形物(硬化物)が得られなかったり、得られたとしてもゴム弾性や伸びが低下す るなどの不具合が発生する。

#### [0027]

以上の各成分を必須成分とする組成物中には、ゴム用配合剤として、カーボンプラック、ホワイトカーボン等の補強剤、けいそう土、タルク、クレー、グラファイト、けい酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の充填剤、各種金属粉末、ガラス粉末、セラミックス粉末、粒状または粉末状ポリマー等の粉末状固体充填剤、摩耗性や成形性などを改良させる少量の熱可塑性樹脂やゴム、強度や剛性を向上させる短繊維、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の受酸剤、アミン系、フェノール系、イミダゾール系等の老化防止剤、安定剤、可塑剤、粘着性付与剤、離型剤、難燃剤、顔料等のゴム工業で一般的に使用されている各種配合剤が、必要に応じて適宜添加されて用いられる。これらの各種配合剤において、操作上からは液状のものを使用することが好ま

しい。

#### [0028]

組成物中には3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-5-オール等の硬化調整剤を、(A)、(B)、(C)各成分の合計量100重量部当り約5重量部以下、好ましくは約0.01~1重量部添加して用いることができる。硬化調整剤は、硬化速度の調節やスコーチを防止するという働きをする。

#### [0029]

カムカバー用シール材料という用途上、組成物を硬化して得られる硬化物層の表面硬度を45以下とすることが好ましい。硬化物のデュロA硬さを45以下の低硬度とするためには、組成物中への各種補強剤、充填剤、可塑剤等の添加割合を種々調節することによって可能であり、これらの各種添加剤を添加しないものも所望の低硬度を示している。ただし、補強剤または充填剤として、触媒毒となるイオウやハロゲン等を含むものは好ましくない。

#### [0030]

組成物の調製は、プラネタリーミキサ、3本ロール等を用いて混練することによって行われ、それのカムカバー用シール材料への加硫成形は、射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用いて、一般に約100~200℃で約3~120分間程度加熱することによって行われ、必要に応じて約120~200℃で約1~24時間程度加熱する二次加硫が行われる。

# [0031]

#### 【発明の効果】

本発明に係るシール材料は、その硬化物デュロA硬さが45以下と低硬度であり、それをカムカバー用シールとして使用することにより、低面圧でのシールが可能となり、カムカバーガスケットとして好適に使用することができる。

# [0032]

#### 【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

#### [0033]

#### 実施例1

アクリル系重合体	100重量部		
ホワイトカーボン(日本アエロジル製品アエロジルR974)	25	"	
ヒドロシリル基含有化合物	6	"	
ヒドロシリル化触媒	0.05	"	
硬化調整剤(3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール)	0.1	"	
老化防止剤(チバスペシャルティケミカル製品	2	"	
イルガノックス1010)			

以上の各成分をプラネタリーミキサおよび3本ロールで混練した後、170  $\mathbb{C}$ 、20 分間のプレス加硫(一次加硫)および150  $\mathbb{C}$ 、10 時間のオーブン加硫(二次加硫)を行って、加硫シート( $150 \times 150 \times 2$ mm)を得た。

## [0034]

なお、アクリル系重合体としては、ブチルアクリレート、エチルアクリレートおよび2-メトキシエチルアクリレートの共重合体中に1,5-ヘキサジエンを共重合させ、アルケニル基を導入した共重合体が用いられ、この共重合体の数平均分子量Mnは18000、分子量分布(Mw/Mn)は1.1、共重合体1分子当りに導入された平均アルケニル基数は1.9であるものが用いられ、ヒドロシリル基含有化合物としては、分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個のα-メチルスチレン基を含有する鎖状シロキサン(Si-H基の量:3.70ミリモル/g)が用いられ、またヒドロシリル化触媒としては、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルシロキサン錯体を3重量%含有するキシレン溶液がそれぞれ用いられた。

[0035]

実施例2

実施例1において、ホワイトカーボン量が10重量部に変更された。

[0036]

比較例1

実施例1において、ホワイトカーボン量が40重量部に変更された。

[0037]

比較例2

アクリルゴム(ユニマテック製品PA402)

100重量部

カーポンプラック(N550)	30	"
ステアリン酸	1	"
イオウ	0.3	"
ステアリン酸ナトリウム	3	"
ステアリン酸カリウム	0.25	"
老化防止剤(大内新興化学製品ノクラックCD)	2	"

以上の各成分をバンバリーミキサおよびロールで混練した後、170 $^{\circ}$ 、15分間のプレス加硫(一次加硫)および150 $^{\circ}$ 、10時間のオーブン加硫(二次加硫)を行って、加硫シート(150 $^{\circ}$ 150 $^{\circ}$ 2mm)を得た。

[0038]

比較例3

比較例2において、可塑剤(アデカアーガス製品RS700)が15重量部追加して用いられた。

[0039]

比較例 4

比較例2において、カーボンプラック量が10重量部に変更された。

 $[0\ 0\ 4\ 0]$ 

上記各実施例および比較例の組成物の混合・混練および加硫状態は、実施例1~2、比較例1~2ではいずれも容易であったが、比較例3では加硫は容易だったが混合・混練は非常に困難であり、比較例4では混合・混練は容易だったが加硫時に発泡がみられた。

[0041]

得られた各加硫シートについて、次の各項目の測定が行われた。

常態物性: JIS K6253, JIS K6251準拠

耐熱性: IIS K6257準拠(150℃、70時間後の物性値変化)

圧縮永久歪: JIS K6262準拠(150℃、70時間)

耐油性: JIS K6258準拠(潤滑油No.3中、150℃、70時間後の物性値変化)

[0042]

得られた結果は、次の表に示される。なお、比較例4では加硫時発泡し、正常



な試験片が得られなかった。

表

実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
40	20	58	50	40
3.2	3.0	4.5	8.3	7.1
200	210	100	210	260
+1	+3	+7	+5	+1
+25	+21	+11	+19	+2
+8	+6	-35	-33	+5
29	30	32	28	35
<b>-</b> 5	-3	-7	-7	-3
-6	-9	-8	-15	-13
-12	-15	-19	-11	-8
+22.5	+23.9	+20.5	+19.7	+10.2
	40 3.2 200 +1 +25 +8 29 -5 -6 -12	40 20 3.2 3.0 200 210  +1 +3 +25 +21 +8 +6  29 30  -5 -3 -6 -9 -12 -15	40       20       58         3.2       3.0       4.5         200       210       100         +1       +3       +7         +25       +21       +11         +8       +6       -35         29       30       32         -5       -3       -7         -6       -9       -8         -12       -15       -19	40       20       58       50         3.2       3.0       4.5       8.3         200       210       100       210         +1       +3       +7       +5         +25       +21       +11       +19         +8       +6       -35       -33         29       30       32       28         -5       -3       -7       -7         -6       -9       -8       -15         -12       -15       -19       -11

#### [0043]

以上の結果から、各実施例のものは耐熱性、耐圧縮永久歪特性、耐油性共、比較例2によって代表されるアクリルゴムと同等レベルの特性を示しながら低硬度化されているため、低面圧でのシールを可能とし、自動車エンジンのカムカバー用シール材料として好適に使用できるが、比較例1~2は硬いため、シールするためには高面圧が必要であり、したがって各実施例のものよりシール性に劣り、また比較例3は物性的には各実施例のものと同等ではあるものの、可塑剤を添加しているため混練性に劣っている。



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 低硬度アクリル系シール材料をカムカバー用シール材料として使用することにより、樹脂製カムカバーに使用された場合においても十分にシール性を保持し、さらに組成物の流動性が良く、射出成形性にすぐれたカムカバー用シール材料を提供する。

【解決手段】 (A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少くとも1個有するアクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物および(C)ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物よりなる自動車エンジンのカムカバー用シール材料。この自動車エンジンのカムカバー用シール材料は、組成物から得られた硬化物が45以下のデュロA硬さを示し、樹脂製カバーに好適に用いられる。

## 特願2002-291906

#### 出願人履歴情報

# 識別番号

[000004385]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月27日

理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目12番15号

氏 名 エヌオーケー株式会社

2. 変更年月日 [変更理由] 住 所

2003年 7月 4日

名称変更

東京都港区芝大門1丁目12番15号

氏 名 NOK株式会社

# 特願2002-291906

# 出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1990年 8月27日

1. 変更年月日 [変更理由]

里由] 新規登録

住 所 名

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.